ÜBER SCHWEFELHALTIGE ANTHRACHINONDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG i. BR.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

ERNST KNIEPEN

AUS

ELBERFELD.

Druck- und Verlags-Gesellschaft vorm. Dölter, Emmendingen
1912.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:
Prof. Dr. L. Gattermann.

Über schwefelhaltige Anthrachinonderivate.

Die im ersten Teil nachstehender Arbeit beschriebenen Anthrachinonderivate verdanken ihre Darstellung der Entdeckung Gattermann's, dass sich die Nitrogruppen des 1-Nitroanthrachinons und 1,5-Dinitroanthrachinons in alkalischen Lösungen durch den Thioarylätherrest ersetzen lassen nach den Gleichungen:

$C_{14}H_7O_2NO_2 + KSA = C_{14}H_7O_2SA + KNO_2$ *)

$C_{14}H_6O_2(NO_2)_2 + 2KSA = C_{14}H_6O_2(SA)_2 + 2KNO_2$.

Im Verfolg dieser Untersuchungen wurde weiterhin gefunden, dass Nitroanthrachinonsulfosäuren mit noch grösserer Leichtigkeit jenes Austausches fähig sind. Versuche in dieser Richtung sind von anderer Seite mit den 1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäuren im hiesigen Laboratorium ausgeführt, während mir die Aufgabe gestellt wurde, die 1,6-Nitroanthrachinonsulfosäure zu verwenden. Es ist dies die von Claus entdeckte und als 1-Nitroanthrachinon-2-Sulfosäure angesprochene Verbindung, der nach neueren Untersuchungen die obige Konstitution zukommt. Es gelang mir, aus ihr einerseits sowie Aethyl-, Phenyl- und Paratolyl-Merkaptan andererseits die entsprechenden Thioäthersulfosäuren zu erhalten. Der Austausch gelang ebenfalls mit Thiosalicylsäure, wobei die Carbonsäure des Thiophenyläthers entstand, aus der durch Ringschluss ein Thioxanthon erhalten wurde.

Ich liess ferner Thiosalicylsäure auf 1-Nitro-, 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon einwirken und konnte mit den entsprechenden Thioarylätherkarbonsäuren den Thioxanthonringschluss 1- oder 2-mal durchführen. Diese Thioxanthone lassen sich küpen und färben die Baumwolle an.

*) A = Aryl.

Da Trinitroanthrachinone und Nitroanthrachinondisulfosäuren sowie Dinitrosulfosäuren nicht bekannt sind und ich somit auf diesem Wege nicht zu den entsprechenden Thioäthern gelangen konnte, so machte ich von den Entdeckungen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. R. P. 204 772) Gebrauch. Nach diesem Patent kann man Merkaptane des Anthrachinons erhalten, indem man auf Halogenanthrachinone Schwefelalkali einwirken lässt. Es war deshalb zu erwarten, dass auch die Alkalisalze von Merkaptanen in analoger Weise reagieren würden, was in der Tat der Fall war. So gelang es z. B. aus einem Trichloranthrachinon einen Trimerkaptanäther zu gewinnen. Da an den Thioarylätherdisulfosäuren interessante färberische Eigenschaften festgestellt wurden, so stellte ich zum Zwecke dieser Arbeit folgende Chloranthrachinonsulfosäuren dar:

1-Chlor-Anthrachinon-4,5-Disulfosäure
1-Chlor-Anthrachinon-4,8-Disulfosäure
1,5-Dichloranthrachinon-4-Sulfosäure
1,8-Dichloranthrachinon-4-Sulfosäure,

und zwar verwendete ich die Entdeckung R. E. Schmidt's, dass Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber bezw. dessen Salzen in 1-Stellung sulfiert wird.

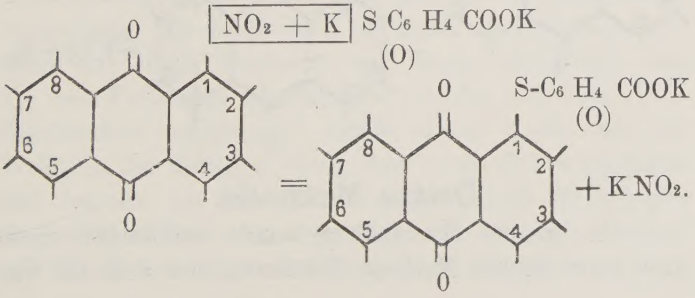
Experimenteller Teil.

1-Anthrachinoylthiosalicylsäure (1. Methode).

Eine Mischung von 150 ccm Alkohol mit 10 g fein pulverisiertem 1-Nitroanthrachinon wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 14 g Thiosalicylsäure in 75 ccm Alkohol und 36 g 33%iger wässeriger Kalilauge versetzt. Nach 2-stündigem Erhitzen ist die Umsetzung beendet und das Reaktionsgemisch hat eine rotbraune Farbe angenommen. Nach dem Erkalten wurde das in Alkohol

schwer lösliche unveränderte 1-Nitroanthrachinon (bei gutverlaufender Reaktion höchstens 1 g Nitroanthrachinon) abfiltriert und das Filtrat mit kaltem Wasser versetzt, wodurch Amidoanthrachinon, welches durch die reduzierende Wirkung der Thiosalicylsäure auf die Nitroverbindung entstanden ist, ausgefällt wird. Man filtriert von diesem ab (1-1,5 g Amin) und säuert das alkalische Filtrat in der Kälte mit Salz- oder Essigsäure an, wodurch die freie Anthrachinoylthiosalicylsäure, verunreinigt durch das Disulfid der Thiosalicylsäure, in Form eines grobkörnigen orangeroten Niederschlages ausfällt. Um erstere rein zu erhalten, rührt man den Niederschlag mit Wasser von 60—70° zu einem dünnen Brei an, den man solange allmählich mit Sodalösung versetzt, bis die Flüssigkeit eine intensiv braune Färbung angenommen hat. Hierbei geht zunächst das Disulfid der Thiosalicylsäure in Lösung. Man filtriert von dem Ungelösten ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol, dem man 25% Wasser und wenige Tropfen konzentrierte Salzsäure zufügt, um. Die Anthrachinoylthiosalicylsäure wird so in Form langer grünstichig gelber Nadeln, welche bei 238° schmelzen, erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie. Erhitzt man beim Bestimmen des Schmelzpunktes nicht schnell, sondern langsam, so findet man einen höheren Schmelzpunkt.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung verlaufen:



Analyse.

S-Bestimmung:

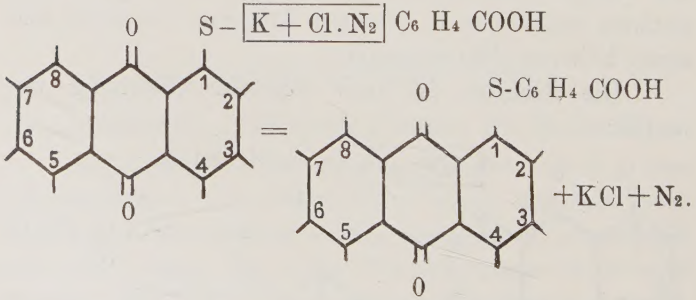
0,1356 g gaben 0,0913 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{12}O_4S$ (Mol. Gew. 360,15):

S 8,90 % gefunden 9,23 %.

Zweite Methode.

3,6 g Anthranilsäure wurden in 20 ccm Salzsäure gelöst und mit einer wässerigen Auflösung von 1,9 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung wurde unter Zugeben von Eis solange mit Soda versetzt, bis eben alkalische Reaktion eingetreten war. Ferner wurde 1-Anthrachinonmerkaptan (6 g) in wässrigem Kali gelöst und diese Lösung unter Kühlen und Rühren mit obiger Diazolösung versetzt, wobei die violette Farbe des Merkaptids in eine gelbe umschlägt. Man rührt nun bei gewöhnlicher Temperatur etwa 3 Stunden und erhitzt schliesslich auf 70—80°, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Man fällt wie bei Methode 1 die freie Säure, die man aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei die Behandlung mit Soda überflüssig ist. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der Theorie.

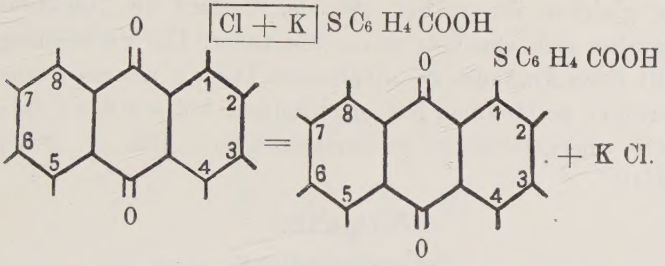


Dritte Methode.

Die gleiche Verbindung wurde schliesslich noch nach einer dritten Methode gewonnen, die sich an eine

Patentangabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. anlehnt, wonach Merkaptane des Anthrachinons erhalten werden können, indem man auf Halogenanthrachinone Schwefelalkali einwirken lässt.

Eine Mischung von 12,3 g 1-Chloranthrachinon, 7,7 g Thiosalicylsäure, 80 ccm Alkohol und 18 g wässeriger Kalilauge (33%) wurde im Autoclaven 5 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert und die freie Säure mit



Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt, das grobkörnig und fast analysenrein ist, entpricht fast der Theorie.

Die Anthrachinoylthiosalicylsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die sich beim Erwärmen wenig ändert; in 10%iger rauchender Schwefelsäure olivgrün, erwärmt, gelbbraun; in 40%iger rauchender Schwefelsäure schwarzgrün, beim Erwärmen rotbraun. Küpt man die Verbindung mit Soda und Natriumhydrosulfit, so erhält man eine gelblichrote Leukoverbindung. Die Ausfärbung mit Anthrachinoylthiosalicylsäure auf Wolle wurde in der Weise hergestellt, dass die freie Farbsäure fein gepulvert in das Färbebad (10% Glaubersalz) eingetragen wurde. Dann wurde mit der Wolle in der üblichen Weise kalt in die Flotte gegangen und letztere bis zum Sieden erhitzt; nach 20 Minuten langem Kochen wurde abgekühlt und 3% vom Gewicht der Wolle Schwefel- oder Essigsäure zugegeben, worauf

nochmals eine halbe Stunde bis zum Sieden erhitzt wurde. Auf diese Weise wird die Wolle in klaren rötlich gelben Tönen angefärbt.

2-Anthrachinoylthiosalicylsäure.

Da 2-Nitroanthrachinon nicht leicht zugänglich ist, so wurde die 2-Anthrachinoylthiosalicylsäure nur analog der soeben beschriebenen Methode 2 und 3 dargestellt. Die Mengenverhältnisse der Reaktive sind genau die gleichen wie vorher und der Verlauf der Reaktion gestaltet sich ebenfalls genau wie zuvor. Die Verbindung fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung als ein grobkörniger, gelbbrauner Niederschlag aus, der, wie das 1-Isomere umkristallisiert, gelbbraune Nadeln (Sm. P. 254°) bildet.

Analyse.

S-Bestimmung:

0,1631 g gaben 0,1093 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{12}O_4S$ (Mol. Gew. 360,15)

S 8,90% gefunden 9,20%

Die Leukoverbindung ist rotgelb gefärbt. Wolle wird in saurem Bade schwachgelb angefärbt (zieht schwer). Löslich in SO_4H_2 rotviolett; erwärmt brauner

„ + 10% SO_3 schwarzbraun „ gelbbraun

„ + 40% SO_3 „ „ wenig veränd.

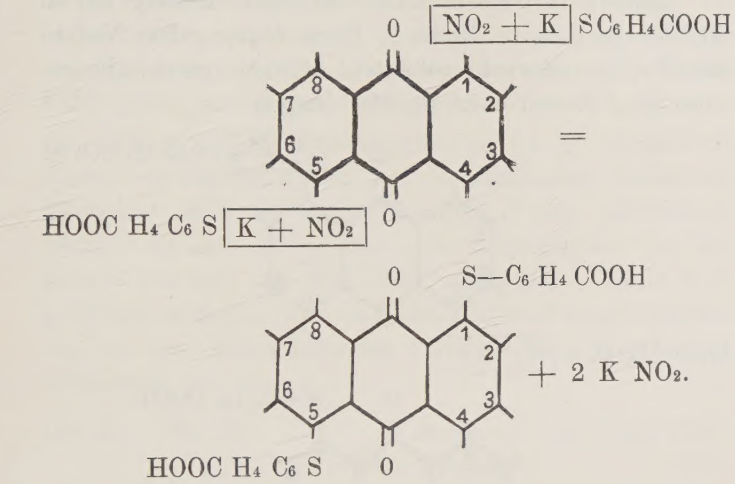
1,5-Anthrachinoyldithiosalicylsäure.*)

Der im vorstehenden beschriebene einmalige Ersatz lässt sich mit dem 1,5-Dinitro- und 1,5-Dichloranthrachinon sowie mit dem Dithioanthrarufin genau in der gleichen Weise und in glatt verlaufender Reaktion auch zweimal ausführen.

*) Im Nachfolgenden sollen auch die mehrwertigen Reste des Anthrachinons der Einfachheit halber durch Anthrachinoyl bezeichnet werden.

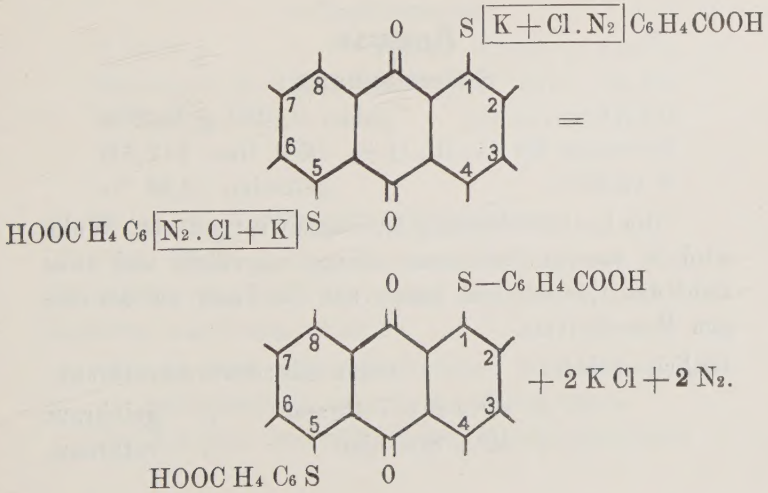
Zur Anwendung gelangten bei:

Methode 1: 7,5 g 1,5-Dinitroanthrachinon, 7,4 g Thiosalicylsäure, 18 g Kalilauge (33%ig).



Methode 2.

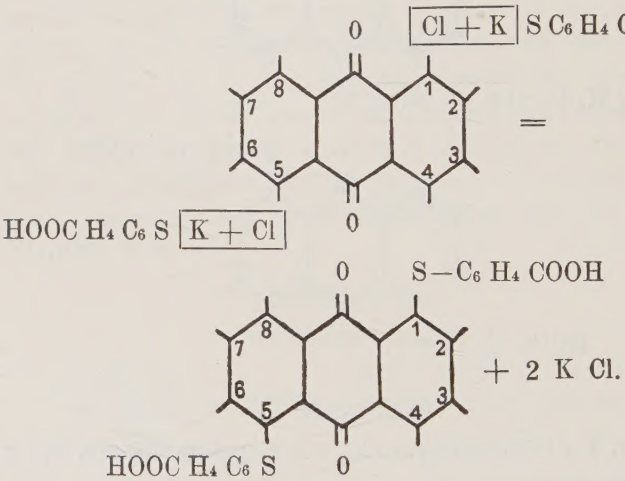
6,8 g Dithioanthrarufin, 6,9 g Anthranilsäure, 3,7 g Natriumnitrit



Methode 3.

13,8 g 1,5-Dichloranthrachinon, 15,4 g Thiosalicylsäure, 35 g Kalilauge (33%ig), 160 ccm Alkohol.

Säuert man die erhaltene alkalische Lösung an, so fällt die freie Säure direkt in Form orangegelber Nadeln aus, die, aus schwachverdünntem Alkohol umkristallisiert, einen Sm. P. von oberhalb 300° zeigen.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1376 g gaben 0,1283 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{28}H_{16}O_6S_2$ (Mol. Gew. 512,24)

S 12,52% gefunden 12,83 %

Die Leukoverbindung ist intensiv rot gefärbt. Wolle wird in saurem Bade matt orange angefärbt und zwar zieht das 1,5-Biderivat besser auf die Faser als die obigen Monoderivate.

Löslich: SO_4H_2 braun-oliv; erwärmt rotbraun

„ + 10% SO_3 rotbraun „ gelbbraun

„ + 40% SO_3 blau „ rotbraun

1,8-Anthrachinoyldithiosalicylsäure.

Auch in der 1,8-Reihe verläuft der zweimalige Ersatz wie in der 1,5-Reihe. Bei Methode 2 und 3 gelangten dieselben Mengenverhältnisse in Anwendung wie vorher; nur bei Methode 1 erwies es sich als zweckmässig, etwas weniger Alkali zu verwenden. In diesem Falle gelangten folgende Mengen zur Verwendung:

7,5 g 1,8-Dinitroanthrachinon, 7,4 g Thiosalicylsäure, 5 g Aetzkali (fest). Aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit fällt die freie Säure in Form gelbbrauner Nadeln aus, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unscharf bei 230—240° schmelzen. Wolle wird gelbbraun angefärbt und die Nüance ist bedeutend stumpfer wie bei dem entsprechenden 1,5-Biderivat. Die Leukoverbindung ist rot.

Löslich:	SO_4H_2	schwarzbr.;	erwärmt röter
„	+ 10% SO_3	blauschw. „	rotbr.
„	+ 40% SO_3	grünschw. „	rotbr.

Analyse.

S-Bestimmung:

0,1473 g gaben 0,1348 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{28}H_{16}O_6S_2$ (Mol. Gew. 512,24)

S 12,52% gefunden 12,61%

1-Anthrachinothioxanthon.

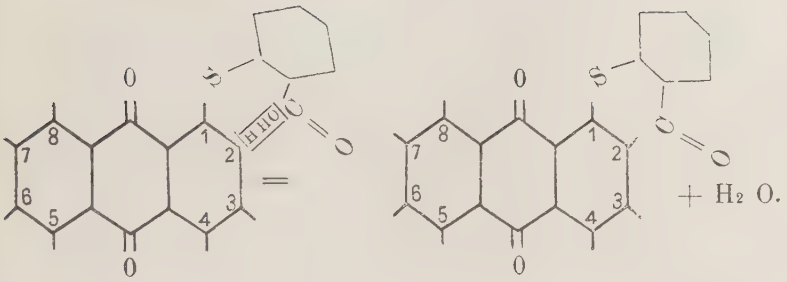
Die Bildung eines Thioxanthonringes aus der 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure liess sich nach verschiedenen Methoden ausführen, nämlich:

1) mit rauchender Schwefelsäure (a) oder mit Aluminiumchlorid (b) aus der freien Säure.
2) Aus dem Säurechlorid mit Aluminiumchlorid.

Methode 1a.

4 g 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure wurden in 30 g rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt bei 15—20° unter starkem Rühren eingetragen und etwa 10 Minuten gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, abfiltriert, der Niederschlag mit 200 g Wasser verrührt und etwas Sodalösung hinzugesetzt, um die etwa vorhandene freie Carbonsäure zu entfernen. Dann wurde wiederum abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das Xanthon nach dem Trocknen auf Ton aus Epichlorhydrin umkristallisiert. Es wurden so braunrote Blättchen erhalten vom Sm. P. 345—350°, Ausbeute: 95—98%.

Bei der Wasserabspaltung mit rauchender Schwefelsäure muss die Temperatur von 15—20° genau eingehalten werden, da bei höherer Temperatur das Sulfid zum Sulfon oxydiert wird, was man am Entweichen von schwefliger Säure erkennt. Dieses Thioxanthon mit Hydrosulfit verküpt, färbt Baumwolle in kräftig gelbbraunen, klaren Tönen an. Erwähnt sei auch noch, dass bei geringerem Anhydridgehalt und höherer Temperatur eine Sulfierung eintritt, über deren Verlauf noch kein Aufschluss gegeben werden kann.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1437 g gaben 0,1010 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{21} H_{10} O_3 S$ (Mol. Gew. 342,13)
S 9,37% gefunden 9,65% S

Die Leukoverbindung ist blau (grünlich).

Löslich: $SO_4 H_2$ orange; erwärmt gelbbraun
„ + 10% SO_3 gelbbr. „ wenig veränd.
„ + 40% SO_3 „ „ röter

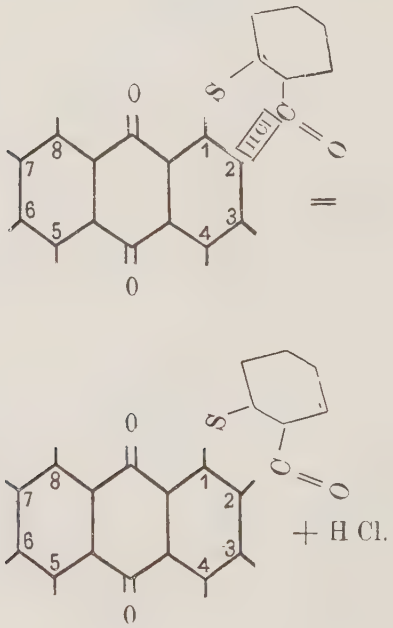
Methode 1b.

5 g fein pulverisierte 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure wurden in 30 g Schwefelkohlenstoff eingetragen, mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt und $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis versetzt, der Schwefelkohlenstoff verjagt und der erhaltene Niederschlag nach dem Behandeln mit Soda wie oben gereinigt.

Methode 2.

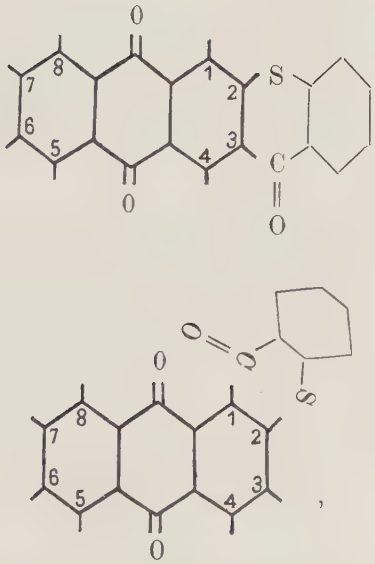
6 g des Kaliumsalzes der Anthrachinoylthiosalicylsäure wurden mit 8 g Phosphorpentachlorid in einem kleinen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Säurechlorid bildet. Das Reaktionsprodukt wurde auf

Eiswasser gegossen, schnell filtriert und auf Ton getrocknet. Das zerdrückte Produkt wurde in einem Kolben mit Schwefelkohlenstoff versetzt, frisch dargestelltes Aluminiumchlorid hinzugegeben und das Gemisch eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich unter Chlorwasserstoffabspaltung das Thioxanthon bildet. Nach dem Versetzen mit Eis und Verjagen des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand mit Soda behandelt, wobei das Thioxanthon ungelöst bleibt.



Thioxanthon aus 2-Anthrachinoylthiosalicylsäure.

Auch in der 2-Reihe lässt sich der Thioxanthonringschluss glatt durchführen. In diesem Falle liegen jedoch für das Reaktionsprodukt die folgenden zwei Konstitutionsmöglichkeiten vor:



zwischen denen eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte. Beim Umkristallisieren zeigte sich, dass neben dem eigentlichen Hauptprodukt noch in äusserst geringer Menge ein zweites Produkt entstanden war, welches vielleicht das Isomere des ersteren darstellt, jedoch wegen Mangel an Material nicht analysiert werden konnte. Das 2-Thioxanthon wurde wie das 1-Isomere nach Methode 1a, d. h. mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Das Rohprodukt bildet ein grünliches Pulver, das aus Epichlorhydrin in kleinen glänzenden, grünlichen Nadeln kristallisiert. Es schmilzt bei 274° unter Zersetzung.

Analyse.

S-Bestimmung:

0,1526 g gaben 0,1065 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{10}O_3S$ (Mol. Gew. 342,13)

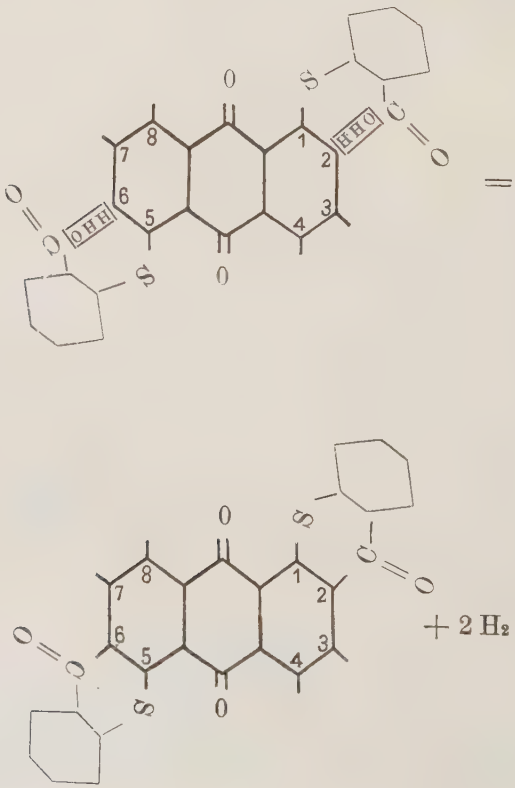
S 9,37% gefunden 9,58% S

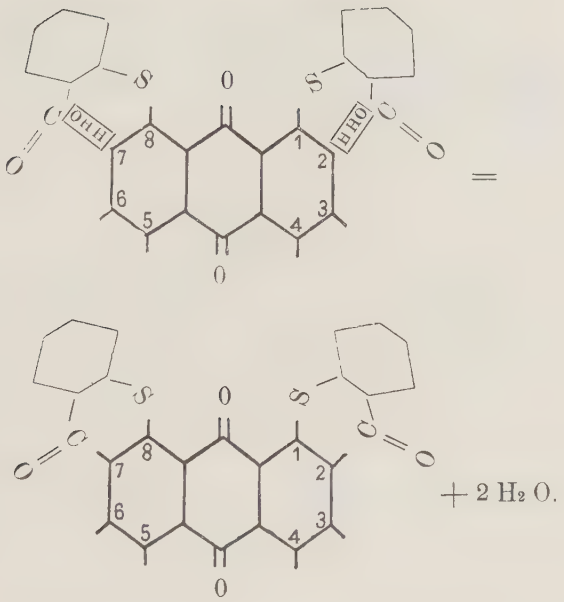
Die Leukoverbindung (mit Hydrosulfit) ist braun und färbt Baumwolle in kräftig gelbgrünen Tönen an.

Löslich: SO_4H_2 gelb; erwärmt braun
„ + 10% SO_3 gelb „ braun
„ + 40% SO_3 gelbbr. „ wenig veränd.

1,5-Anthrachinodithioxanthon.

Der im vorstehenden beschriebene einmalige Ringschluss lässt sich bei den 1,5- und 1,8-Biderivaten auch zweimal ausführen und zwar am besten nach Methode 1a.





Das 1,5-Dithioxanthon kristallisiert aus Epichlorhydrin oder Chinolin in Form schlechtausgebildeter Nadeln, die über 300° schmelzen.

Analyse.

S-Bestimmung:

0,1764 g gaben 0,1773 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{28}H_{12}O_4S_2$ (Mol. Gew. 476,21)

S 13,46% gefunden 13,80% S

Die Leukoverbindung ist blau und Baumwolle wird aus ihr in Orangetönen angefärbt.

Löslich: SO_4H_2 rot; erwärmt wenig verändert

„ + 10% SO_3 rotbr. erwmt. etwas brauner

„ + 40% SO_3 rot „ rotbraun.

1,8-Anthrachinodithioxanthon.

Das Rohprodukt bildet ein dunkles, rotbraunes Pulver, das nicht umkristallisiert werden konnte, jedoch stimmende Analysenwerte lieferte.

Analyse.

S-Bestimmung:

0,1536 g gaben 0,1526 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{28}H_{12}O_4S_2$ (Mol. Gew. 476,21)
S 13,46% gefunden 13,64% S

Die Leukoverbindung ist blaugrün und Baumwolle wird aus ihr mattbordo angefärbt.

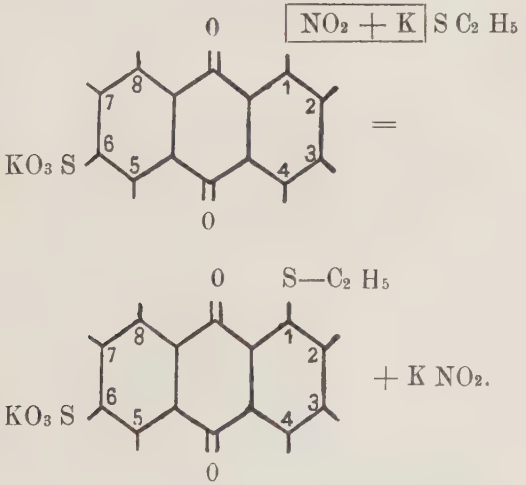
Löslich: SO_4H_2 rubinrot; erwärmt etwas blauer
„ + 10% SO_3 rubinrot; erwärmt brauner
„ + 40% SO_3 braun, „ rotbraun.

1-Thioäthyl-6-Anthrachinonsulfosäure.

Der Austausch der Nitrogruppe gegen den Rest aliphatischer oder solcher aromatischer Merkaptane, welche die Merkaptangruppe in der Seitenkette (Benzylmerkaptan) haben, verläuft weniger glatt als mit Phenyl- und Tolylmerkaptan. Es beruht dies darauf, dass derartige Merkaptane auch reduzierend wirken, wodurch nebenher Amidosulfosäuren gebildet werden. Ueberdies scheinen sich auch noch andere Nebenreaktionen zu vollziehen.

5 g 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure wurden in einem geräumigen Kolben, der mit absteigendem Kühler und Tropftrichter versehen war, in 400 ccm Wasser durch Kochen gelöst, mit Pottasche bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und dann mit heissem Wasser auf 700 ccm verdünnt. Man lässt durch den Tropftrichter eine Mischung von 10 ccm einer conz.

alkoholischen Lösung von Aethylmerkaptan und 40 ccm Wasser, welcher etwas Kalilauge und Pottasche zugesetzt ist, in die siedende Lösung von 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure fliessen. Sofort entsteht eine intensiv rotgefärbte Lösung. Nach 10 Minuten langem Sieden lässt man erkalten und saugt ab. Das intensiv rotgefärbte Filtrat besteht aus 1-Amidoanthrachinon-6-sulfosaurem Kalium. Auf dem Filter befindet sich die schwerer lösliche Thioverbindung, die noch mit Amidoanthrachinonsulfosaurem Kalium verunreinigt ist. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser erhält man gelbe Blättchen, welche Wolle in saurem Bade gelb färben. Die Ausbeute beträgt etwa 10% der Theorie:



Analyse.

S-Bestimmung:

0,2674 g gaben 0,3264 g $BaSO_4$

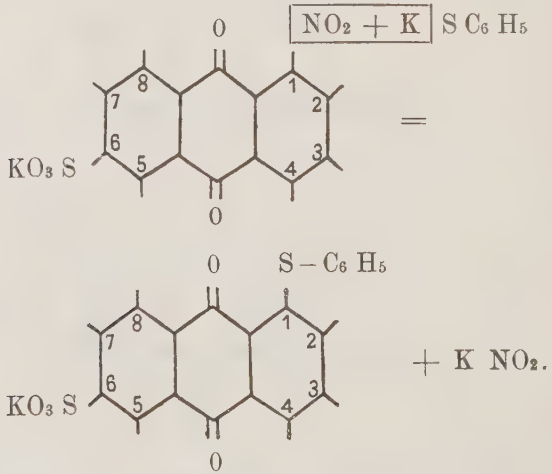
Berechnet für $C_{16} H_{11} O_5 S_2 K$ (Mol. Gew. 386,33)

S 16,60% gefunden 16,67% S

Um vielleicht zu einer besseren Ausbeute zu gelangen, nahm ich das Erhitzen im Bombenrohr bei 100° vor, wobei ich jedoch nur Amidoanthrachinonsulfosäure erhalten habe.

1-Thiophenyl-6-Anthrachinonsulfosäure.

5 g 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure wurden mit 400 g Wasser bis zur Lösung gekocht und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Pottasche versetzt. Ferner wurden 2 g Thiophenol in 5 ccm 33%iger Kalilauge gelöst und dann in die siedende Lösung der Nitrosulfosäure gegeben. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen fällt das Kaliumsalz des Thioaryläthers in gelben Kristallen mit fast theoretischer Ausbeute aus, während kaum merkliche Mengen von Amidoanthrachinonsulfosäuren nebenher entstanden. Das Kaliumsalz wurde aus heissem Wasser umkristallisiert und in Form langer gelber Nadeln erhalten. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



Analyse.

S-Bestimmung:

0,2408 g gaben 0,2628 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20} H_{11} O_5 S_2 K$ (Mol. Gew. 434,33)

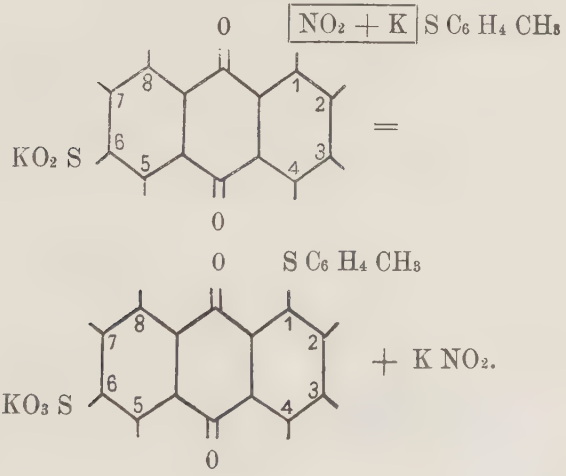
S 14,77% gefunden 14,98% S

1-Thiokresyl-6-Anthrachinonsulfosäure.

Dieser Aether wurde genau wie der Phenylaether dargestellt. Zur Anwendung gelangten: 5 gr 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure, 2 g Parathiokresol, 5 ccm Kalilauge (33%ig).

Das Kaliumsalz fällt ebenfalls in langen, gelben Nadeln aus.

Löslich: SO_4H_2 blau; erwärmt brauner
„ + 10% SO_3 grün erw. wenig verändert.
„ + 40% SO_3 grün „ oliv.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1628 g gaben 0,1720 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_5S_2K$ (Mol. Gew. 448,24)

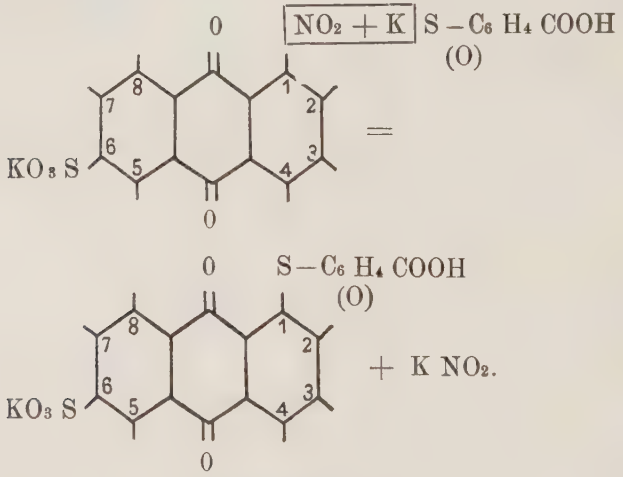
S 14,31% gefunden 14,55%

Dieses Derivat färbt Wolle wie der Phenylaether, nur mit einem Stich ins Orange.

6-Sulfosäure der 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure.

5 g 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure wurden wie beim Phenylaether mit Pottasche neutralisiert und auf

ein Volumen von 700 ccm mit Wasser verdünnt. Ferner wurden 2,3 g Thiosalicylsäure in einer Mischung von 3 g Kalilauge (33%ig) und 20 ccm Wasser gelöst und zu der siedenden Lösung des Nitroanthrachinonsulfosauren Kaliums gegeben. Man kocht dann 20 Minuten und säuert mit Salzsäure an, wobei das Reaktionsprodukt als Kaliumsalz (K in der Sulfogruppe) in kleinen, gelben Blättchen ausfällt, die aus Wasser umkristallisiert werden. Wolle wird in schwefelsaurem wie essigsaurem Bade in gelbbraunen Tönen angefärbt.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1653 g gaben 0,1649 g $BaSO_4$

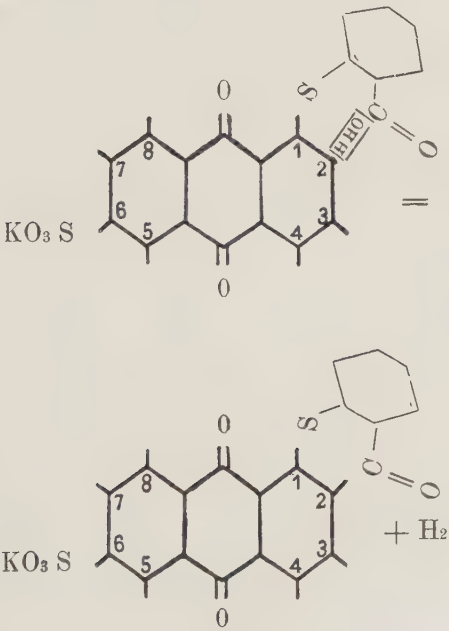
Berechnet für $C_{21}H_{11}O_7S_2K$ (Mol. Gew. 478,35)

S 13,44% gefunden 13,69%

6-Sulfosäure des 1-Anthrachinothioxanthons.

5 g des Kaliumsalzes der 6-Sulfosäure der 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure wurden in 30 g rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt eingetragen und 10 Minuten bei 15—20° verrührt. Man giesst dann auf

200 g Eis und salzt mit Chlorkalium aus. Die Wasserabspaltung geht glatt von statten. Das Kaliumsalz wurde aus Wasser umkristallisiert und in Form flacher Nadeln erhalten, die etwas dunkler gefärbt sind als die Muttersubstanz. Dieses Thioxanthonderivat färbt Wolle bedeutend tiefer und braunroter als das entsprechende Thiosalicylsäurederivat.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1634 g gaben 0,1667 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21} H_9 O_6 S_2 K$ (Mol. Gew. 460,34)

S 13,93% gefunden 14,01%

Darstellung der Chloranthrachinonsulfosäuren.

Die Sulfierung sowohl des Monochloranthrachinons sowie der beiden Dichloranthrachinone erfolgt in folgender Weise:

Zu 100 g Oleum (von 40% SO_3-Gehalt) wurde etwa 1 g Quecksilber gegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Quecksilber in Lösung gegangen war. In dieses Oleum wurden 50 g Chloranthrachinon eingetragen. Die Mischung wurde dann in einem Kochsalzbade, dessen Temperatur 105—110° betrug, erhitzt und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe sich klar in kochendem Wasser löste. Die Erhitzungsdauer beträgt etwa 8—10 Stunden. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten auf 600 g Eis gegossen, wobei sich eine geringe Menge der Sulfosäure ausscheidet. Diese wird durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und dann abgesaugt. Auf diese Art wurden Spuren des nicht sulfierten Chloranthrachinons entfernt. Aus dieser klaren, schwachgelblichen Lösung wurden dann die Sulfosäuren durch Aussalzen mit Chlorkalium in Form ihrer Kaliumsalze gefällt. Diese Sulfierungsmethode wurde auf 1-Chloranthrachinon, 1,5-Dichlor- und 1,8-Dichloranthrachinon angewendet.

Nachdem die 1-Chloranthrachinonsulfosäure roh ausgefällt war, zeigte sich beim Umkristallisieren aus Wasser, dass dies eine Mischung von verschiedenen Sulfosäuren war, von welcher die schwerer lösliche in Nadeln, die leichter lösliche in breiten dicken Kristallen sich ausschied. Diese beiden Kaliumsalze der Sulfosäuren sind gelb gefärbt und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe. Die Analysen ergaben, dass beide Säuren die gleichen Bruttoformeln besassen, nämlich Monochloranthrachinondisulfosaures Kalium waren.

Um nun zur Konstitution dieser Säuren zu gelangen, wurde in folgender Weise verfahren: Das Chloranthrachinondisulfosaure Kalium wurde durch Erhitzen mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Kupfersulfat in die Amidodisulfosäuren übergeführt. Durch Abspaltung der Amidogruppe über die Diazoverbindung (als Reduktions-

mittel dienten siedender Alkohol und stark kalialkalische Stannosalzlösung) gelangte man zu Anthrachinondisulfosäuren. Für das schwerer lösliche (in Nadeln sich ausscheidende) Kaliumsalz, wurde 1,8-Anthrachinondisulfosäure gefunden und für das (in dicken breiten Kristallen sich ausscheidende Kaliumsalz) 1,5-Anthrachinondisulfosäure. Die Stellung der Sulfogruppen wurde dadurch nachgewiesen, dass die Sulfogruppen durch Chlor (durch Behandeln der Sulfosäuren in salzsaurer Lösung mit Chlor, siehe Patente der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) ersetzt wurden und so das bekannte 1,8-Dichloranthrachinon und 1,5-Dichloranthrachinon entstanden. Als weiterer Beweis wurden die Dichloranthrachinone in die Diamidoanthrachinone übergeführt.

Die Methode der Darstellung der Amidosulfosäure ist folgende:

10 g Chloranthrachinonsulfosäure wurden im Druckkessel mit 100 ccm konz. Ammoniak und 1 g Kupfersulfat verrührt und dieses Gemisch 5—6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen. Dann wurde das Amin mit 200 ccm Wasser aufgenommen, mit Chlorkalium versetzt und etwa bis zur Hälfte eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich die Kristalle des amidoanthrachinondisulfosauren Kaliums aus.

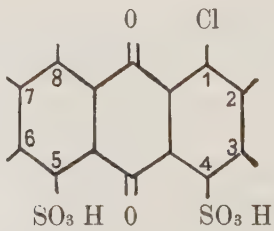
Die Abspaltung der Amidogruppen geht fast quantitativ vor sich. So wurden 5 g amidoanthrachinondisulfosaures Kalium in der üblichen Weise in konz. Schwefelsäure (50 g) mit der entsprechenden Menge Nitrosylschwefelsäure diazotiert, (bequemer ist das Eintragen von festem Natriumnitrit in die schwefelsaure Lösung unter Kühlung). Nachdem man 4—5 Stunden gerührt hat, lässt man über Nacht stehen und giesst

dann auf 50 g Eis. Diese so verdünnte Diazoverbindung wurde allmählich in 200 ccm siedenden Alkohol gegeben. Die Reduktion verläuft glatt. Der Alkohol wird abgedampft und es verbleiben in der schwefelsauren Lösung die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren, welche durch Chlorkalium als Kalisalze ausgefällt werden.

Die Reduktion mit der alkalischen Stannosalzlösung geht ebenfalls.

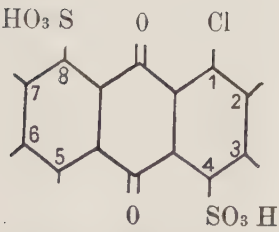
Nachdem so die Anthrachinonsulfosäuren isoliert waren, wurden sie in einen geräumigen Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Diese Lösung wurde dann mit einer verdünnten Kaliumchloratlösung versetzt. Durch das sich entwickelnde Chlor wird der Rest der Schwefelsäure im Anthrachinonkern durch Chlor ersetzt. Es wird solange Kaliumchlorat zugegeben, und wenn nötig auch Salzsäure, bis sich keine Sulfosäuren mehr nachweisen lassen. Man erhält so im ersten Falle das seiner Konstitution nach bekannte 1,8-Dichloranthrachinon und im zweiten Falle 1,5-Dichloranthrachinon. Durch Erhitzen mit Ammoniak erhält man die entsprechenden Amine.

Es sind also für die Chloranthrachinondisulfosäuren nur die folgenden Formeln möglich und erwiesen. Da Chlor in 1-Stellung steht, ergibt sich für die erste Disulfosäure folgende Konstitution:

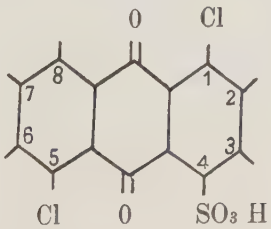


,

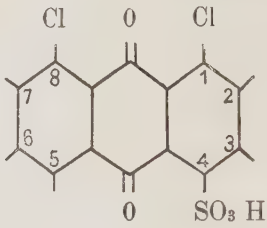
für die zweite folgende:



Während das Sulfierungsgemisch des 1-Chloranthrachinons flüssig bleibt, bildet sich bei der Sulfierung des 1,5-Dichloranthrachinons und 1,8-Dichloranthrachinons nach Verlauf einiger Zeit eine dicke, gelbe, breiige Masse. Die Beendigung der Reaktion wurde auf gleiche Weise festgestellt wie bei der Sulfierung des 1-Chloranthrachinons, d. h. bis zur Löslichkeit der Schmelze in kochendem Wasser. Die Schmelzen wurden in der gleichen Weise aufgearbeitet wie vorher angegeben. Die Analysen ergaben, dass es sich hier um Dichloranthrachinonmonosulfosäuren handelt (im Falle der 1,5-Sulfierung ist noch eine leichterlösliche gefunden worden, welche aber nicht untersucht wurde, die vielleicht die 1,5-Dichloranthrachinon-4,8-Disulfosäure ist). Das Kaliumsalz der 1,5-Dichlormonosulfosäure kristallisiert in gelben Blättchen, das der 1,8-Dichlormonosulfosäure in dicken nadelartigen Kristallen. Durch die gleichen Operationen wie vorher beschrieben, also durch die Ueberführung hier in die Diamidosulfosäure und Abspaltung der Amidogruppen in der gleichen Weise, erhält man 1-Anthrachinonsulfosäure, was durch Ueberführen in Chlor- und Amidoanthrachinon nachgewiesen wurde. Aus der hier vorhandenen 1-Stellung der Sulfogruppe ergibt sich für das Sulfierungsprodukt aus 1,5-Dichloranthrachinon die Konstitution:

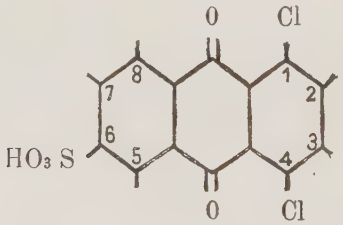


für das Produkt des 1,8-Dichloranthrachinons:

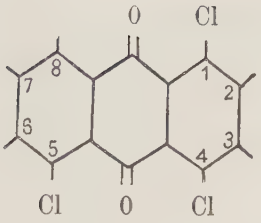


Dass dieses Resultat von vornherein zu erwarten war, ergibt sich aus den Arbeiten von R. E. Schmidt (B. 37, 66), wonach unter den gegebenen Sulfierungsverhältnissen nur 1-Sulfosäuren erhalten werden. Bei der symmetrischen Struktur der angewandten Chloranthrachinone sind rein theoretisch die oben bezeichneten Sulfosäuren zu erwarten.

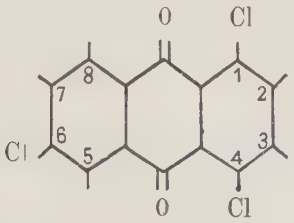
Bei der Sulfierung von 1,4-Dichloranthrachinon nach der Methode für 2-Anthrachinonsulfosäure, erhält man ebenfalls eine Dichlorsulfosäure, welche von der Bad. Anilin- & Sodafabrik als 1,4-Dichlor-6-sulfosäure bezeichnet wird. Es ergab sich bei der Abspaltung der Amidogruppen 2-Anthrachinonsulfosäure.



Die verwendeten Trichloranthrachinone wurden nach dem bereits beschriebenen Prinzip, d. h. durch Einwirkung von Chlor auf Anthrachinonsulfosäure, dargestellt. Durch Verwendung der Monochlordisulfosäuren und Dichlormonosulfosäuren gelangt man zu ein und demselben Trichloranthrachinon. Dieser Verbindung muss also die 1, 4, 5-Struktur zukommen.



Desgleichen gelangt man zu einem anderen Trichlorderivat, wenn man auf 1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfosäure Chlor einwirken lässt. Die Stellung der drei Chloratome ist dann 1, 4, 6.



Analysen der Chloranthrachinonsulfosäuren.

1) 1-Cl—4,5-disulfosaures K

0,1426 g gaben 0,0429 g Ag Cl
gaben 0,1418 g Ba SO_4
0,1529 g gaben 0,1498 g Ba SO_4

Berechnet für $C_{14}H_5O_8ClS_2K_2$ (Mol. Gew. 478,90)
7,40% Cl 13,39% S
gefunden: 7,44% Cl, 13,65% S, 13,46% S

2) 1-Cl—4,8-disulfosaures K

0,1746 g gaben 0,0521 g Ag Cl
gaben 0,1758 g Ba SO_4
0,1372 g gaben 0,1353 g Ba SO_4

Berechnet für $C_{14}H_5O_8ClS_2K_2$ (Mol. Gew. 478,90)
7,40% Cl 13,39% S
gefunden: 7,37% Cl, 13,82% S, 13,54% S

3) 1,5-Di-Cl—4-sulfosaures K

0,1624 g gaben 0,1186 g Ag Cl
gaben 0,0983 g $BaSO_4$
0,1879 g gaben 0,1143 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_5O_5Cl_2SK$ (Mol. Gew. 395,14)
Cl 17,94%, S 8,11%
gefunden: 18,06% Cl, 8,31% S, 8,35% S

4) 1,8-Di-Cl—4-sulfosaures K

0,1571 g gaben 0,1152 g Ag Cl
gaben 0,0961 g $BaSO_4$
0,1738 gaben 0,1043 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_5O_5Cl_2SK$ (Mol. Gew. 395,14)
17,94% Cl, 8,11% S
gefunden: 18,13% Cl, 8,38% S, 8,24% S

Analysen der Trichloranthrachinone.
Cl-Bestimmung:

1, 4, 5-Trichloranthrachinon:
0,1352 g gaben 0,1869 g Ag Cl
Berechnet für $C_{14}H_5O_2Cl_3$ (Mol. Gew. 311,38)
Cl 34,15% gefunden 34,18%

1, 4, 6-Trichloranthrachinon:
0,1147 g gaben 0,1582 g Ag Cl
Berechnet für $C_{14}H_5O_2Cl_3$ (Mol. Gew. 311,38)
Cl 34,15% gefunden 34,11%

Darstellung der Thioarylanthrachinonsulfosäuren aus Chloranthrachinonsulfosäuren.

Die nachfolgend beschriebenen Anthrachinonmonothioaryldisulfosäure und Dithioarylanthrachinonmonosulfosäuren wurden durch Kondensation äquimolekularer Mengen Chloranthrachinonsulfosäuren mit den entsprechenden Merkaptiden dargestellt. Die Kondensation wurde in wässeriger Lösung vorgenommen und war meist nach

3—5 stündigem Kochen vollendet, so dass ich für die verschiedenen Fälle nur die entsprechenden Mengen anzugeben brauche. Es gelten allgemein folgende Gleichungen:

$$C_{14}H_5O_2(SO_3K)_2\boxed{Cl+K}SA = C_{14}H_5O_2(SO_3K)_2SA + KCl$$

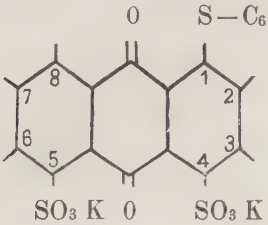
$$C_{14}H_5O_2(SO_3K)\boxed{Cl_2+2K}SA = C_{14}H_5O_2(SO_3K)(SA)_2 + 2KCl.$$

1-Thiokresyl-4,5-anthrachinondisulfosaures Kalium.

Angewandt wurden 4,8 g 1-Chloranthrachinon-4,5-disulfosaures Kalium, 1,3 g p-Thiokresol, 1,8 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Das ausgeschiedene Kondensationsprodukt ist braun gefärbt. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man Nadeln von der gleichen Farbe. Dieses Derivat färbt Wolle in schwefel-, wie essigsaurem Bade braun.

Löslich: SO_4H_2 blau; erwärmt rot, dann schwarzbraun
„ + 10% SO_3 grün erwärmt blau
„ + 40% SO_3 grün „ blaugrün.



Analyse.

S-Bestimmung:

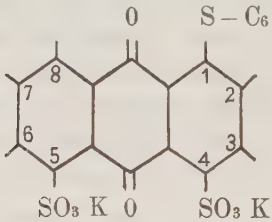
0,1271 g gaben 0,1602 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{21}H_{12}O_8S_3K_2$ (Mol. Gew. 566,57)
S 16,98% gefunden 17,31%

Das Kaliumsalz der 4,5-Disulfosäure der 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure.

Angewandt wurden 4,8 g 1-chloranthrachinon-4,5-disulfosaures Kalium, 1,6 g Thiosalicylsäure, 3,5 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

In diesem Falle scheidet sich beim Abkühlen das Reaktionsprodukt nicht aus, da der Carboxylgruppe wegen eine grössere Löslichkeit zustande kommt. Es wurde daher mit Salzsäure angesäuert, wodurch das Dikaliumsalz der 4,5-Disulfosäure der 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure sich ausscheidet. Aus Wasser umkristallisiert erhält man kleine rotbraune Nadeln, die Wolle in saurem Bade in klaren, braunen Tönen anfärben.

Löslich: SO_4H_2 gelbbraun; erwärmt wenig verändert
„ + 10% SO_3 grünblau erwärmt braun
„ + 40% SO_3 blaugrün „ oliv.



Analyse.

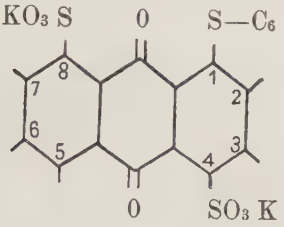
S-Bestimmung:

0,1417 g gaben 0,1698 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{21}H_{10}O_{10}S_3K_2$ (Mol. Gew. 596,56)
S 16,12% gefunden 16,45%

1-Thiokresyl-4,8-anthrachinondisulfosaures Kalium.

Angewandt wurden 4,8 g 1-Chloranthrachinon-4,8-disulfosaures Kalium, 1,3 g p-Thiokresol, 1,8 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Aus Wasser umkristallisiert erhält man Blättchen, die Wolle in klaren, gelbgrünen Tönen anfärben.
Löslich: SO_4H_2 scharlach, erwärmt gelbbraun
„ + 10% SO_3 gelbgrün; erwärmt oliv
„ + 40% SO_3 „ „ grünoliv.



Analyse.

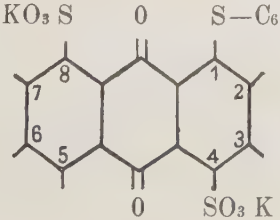
S-Bestimmung:

0,1427 g gaben 0,1796 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{21}H_{12}O_8S_3K_2$ (Mol. Gew. 566,57)
S 16,98% gefunden 17,28% S

4,8-Disulfosäure der 1-Anthrachinoylthiosalicylsäure.

Angewandt wurden 4,8 g 1-Chloranthrachinon-4,8-disulfosaures Kalium, 1,6 g Thiosalicylsäure, 3,5 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Dieser Thioäther färbt Wolle in etwas brauneren Tönen als das entsprechende Tolylderivat (wie bei fast allen Thiosalicylsäurederivaten). Derselbe wurde ebenfalls mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser umkristallisiert, woraus man orangegelbe Nadeln erhält.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1376 g gaben 0,1653 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{10}O_{10}S_3K_2$ (Mol. Gew. 596,56)

S 16,12% gefunden 16,49% S

1,4-Dithiokresyl-6-Anthrachinonsulfosäure.

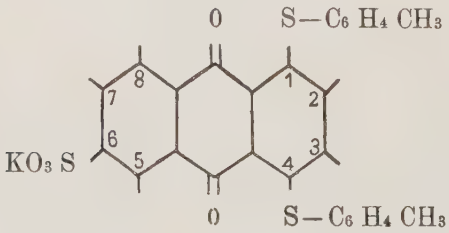
Angewandt wurden 4 g 1,4-dichloranthrachinon-6-sulfosaures Kalium, 2,5 g p-Thiokresol, 3,5 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Bei diesem Kondensationsprodukt zeigte sich wieder die Gesetzmässigkeit, dass die 1,4 geschwefelten Anthrachinonderivate bedeutend intensiver gefärbt sind. Umkristallisiert aus Wasser ist der Tolyläther intensiv rot (kurze dicke Nadeln) und Wolle wird in schwachen Färbungen scharlachrot angefärbt, in stärkeren Färbungen ist die Nüance etwas matter.

Löslich: SO_4H_2 grün; erwärmt violett

„ + 10% SO_3 blau (rot); erwärmt schwarz

„ + 40% SO_3 blau (grün), „ blau rot.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1523 g gaben 0,1893 g $BaSO_4$

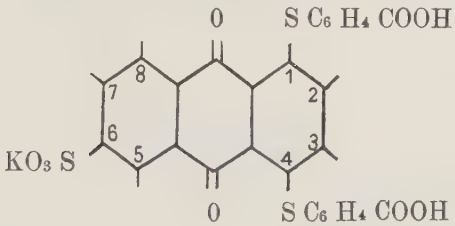
Berechnet für $C_{28}H_{19}O_5S_3K$ (Mol. Gew. 570,47)

S 16,86% gefunden 17,07%

6-Sulfosäure der 1,4-Anthrachinoyldithiosalicylsäure.

17,9 g 1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfosäure wurden in 250 ccm Wasser gelöst und mit Pottasche neutralisiert, dann 15,4 g Thiosalicylsäure, welche mit 35 g Kalilauge (33%ig) in 50 ccm Wasser zur Lösung gebracht waren, zu der Dichloranthrachinonsulfosäure gegeben und 4 Stunden gekocht. Alsdann wurde mit Salzsäure ausgefällt. Diese Verbindung, aus Wasser umkristallisiert, färbt Wolle in tiefroten (bordo) Tönen an.

Löslich: SO_4H_2 rotbraun; erwärmt blau dann braun
„ + 10% SO_3 blau; erwt. bordo, dann braun
„ + 40% SO_3 braun „ rotbraun.



Analyse.

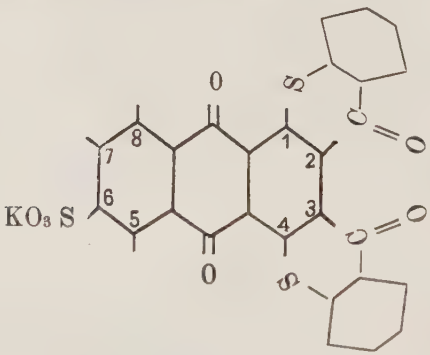
S-Bestimmung:

0,1372 g gaben 0,1549 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{28}H_{15}O_9S_3K$ (Mol. Gew. 630,44)
S 15,28% gefunden 15,50% S.

6-Sulfosäure des 1,4-Anthrachinodithioxanthons.

5 g des oben beschriebenen Dithiosalicylsäurederivates wurden bei 15—20° in 35 g rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt eingetragen und 10 Minuten lang gerührt, bis alles in Lösung gegangen war. Die blauschwarze Lösung wird dann auf Eis gegossen,

mit Chlorkalium ausgefällt und abgenutscht. Dann wurde der Niederschlag mit Wasser, dem zugleich etwas Pottasche zugesetzt war, aufgeschlemmt und wiederum abgesaugt. Aus Wasser umkristallisiert gibt das Kaliumsalz blauschwarze Blättchen. Die Wasserabspaltung ging hier ebenfalls sehr leicht von statten. Die Wolle wird von dieser Dithioxanthonanthrachinonsulfosäure tief blau gefärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert und zwar in durchscheinendem Licht violett, in auffallendem Licht grün. Beim Erwärmen tritt die Fluoreszenz stärker hervor. In rauchender 10% Anhydrid haltiger Schwefelsäure ist die Lösung rotviolett, beim Erwärmen wird sie bordo, mit 40% SO_3 Gehalt ist die Lösung rotbraun, erwärmt wenig verändert.



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1324 g gaben 0,1588 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{28}H_{11}O_7S_3K$ (Mol. Gew. 594,41)

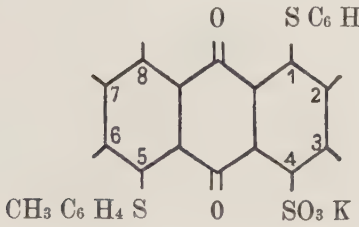
S 16,18% gefunden 16,46%

1,5-Dithiokresyl-4-anthrachinonsulfosäure.

Angewandt wurden 4 g 1,5-Dichloranthrachinon-4-sulfosaures Kalium, 2,5 g p-Thiokresol, 3,5 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Dieser Thioäther scheidet sich aus der Kondensationslösung fast analysenrein in kleinen, gelben Nädelchen ab. Wolle wird von ihm gelb gefärbt.

Löslich: SO_4H_2 rotbraun; erwärmt gelbbraun
„ + 10% SO_3 grünoliv; erwt. wenig veränd.
„ + 40% SO_3 braunoliv „ „ „



Analyse.

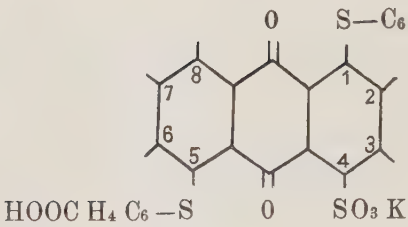
S-Bestimmung:

0,1224 g gaben 0,1525 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{28}H_{19}O_5S_3K$ (Mol. Gew. 570,47)
S 16,86% gefunden 17,09%

4-Sulfosäure der 1,5-Anthrachinoyldithiosalicylsäure.

Angewandt wurden 4 g 1,5-Dichloranthrachinon-4-sulfosaures Kalium, 3,2 g Thiosalicylsäure, 7 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser. Beim Ausfällen mit Salzsäure erhält man einen grobkörnigen Niederschlag, der aus Wasser umkristallisiert seine Struktur wenig ändert. Wolle wird in orange Tönen (rot) angefärbt.

Löslich: SO_4H_2 gelb; erwärmt gelbbraun
„ + 10% SO_3 grün; erwärmt rotbraun
„ + 40% SO_3 braunoliv, „ schwarzbr.



Analyse.

S-Bestimmung:

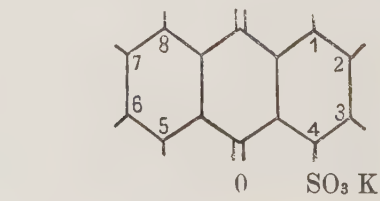
0,1463 g gaben 0,1661 g Ba SO_4
Berechnet für C_{28} H_{15} O_9 S_3 K (Mol. Gew. 630,44)
S 15,26% gefunden 15,59% S

1,8-Dithiokresyl-4-Anthrachinonsulfosäure.

Angewandt wurden 4 g 1,8-Dichloranthrachinon-4-sulfosaures Kalium, 2,5 g p-Thiokresol, 3,5 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Aus der Kondensationslösung fällt dieses Derivat grobkörnig aus, und aus Wasser umkristallisiert erhält man gelbe Nadeln, die Wolle orange (gelb) anfärben.

Löslich: SO_4 H_2 rubinrot; erwärmt braun
„ + 10% SO_3 oliv; erwärmt violett
„ + 40% SO_3 grün, „ schwarz.



Analyse.

S-Bestimmung:

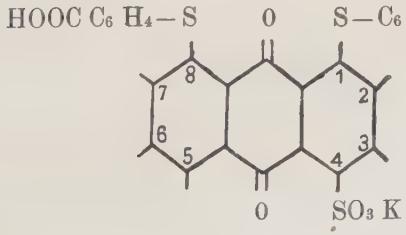
0,1465 g gaben 0,1823 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{28}H_{19}O_5S_3K$ (Mol. Gew. 570,47)
S 16,86% gefunden 17,12%

4-Sulfosäure der 1,8-Anthrachinoyldithiosalicylsäure.

Angewandt wurden 4 g 1,8-Dichloranthrachinon-4-sulfosaures Kalium, 3,2 g Thiosalicylsäure, 7 g Kalilauge (33%ig), 120 ccm Wasser.

Mit Salzsäure aus der Lösung ausgefällt ist dieses Produkt grobkörnig gelbbraun. Aus Wasser umkristallisiert erhält man kurze dicke Nadeln. Wolle wird orange angefärbt.

Löslich: SO_4H_2 gelbbraun; erwärmt wenig verändert
„ + 10% SO_3 braunoliv; erwärmt rot
„ + 40% SO_3 grün, „ rot.



Analyse.

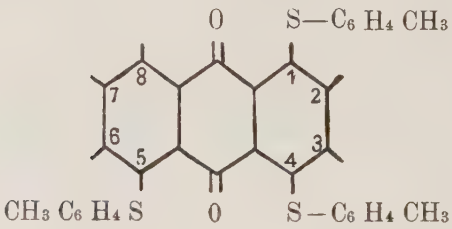
S-Bestimmung:

0,1426 g gaben 0,1619 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{28}H_{15}O_9S_3K$ (Mol. Gew. 630,44)
S 15,26% gefunden 15,59%

1, 4, 5-Trithiokresylanthrachinon.

3,1 g 1, 4, 5-Trichloranthrachinon wurden mit 50 ccm Alkohol verrieben und dann eine Mischung, bestehend aus 3,7 g p-Thiokresol, 20 ccm Alkohol und 5,1 g Kalilauge (33%ig) hinzugegeben und im Druckkessel 4—5 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Der gebildete Trithioäther wurde abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Er ist grobkörnig und scharlachrot. Die Leukoverbindung ist gelb und zieht weder auf Baumwolle noch auf Wolle. Bei der Schmelzpunktbestimmung bräunten sich die Körner bei 198° und schmolzen bei 202°.

Löslich: SO_4H_2 blauschwarz; erwärmt grünschwarz
„ + 10% SO_3 hellgrün; erwt. blauschwarz
„ + 40% SO_3 hellgrün, „ grünschwarz.



Analyse.

S-Bestimmung:

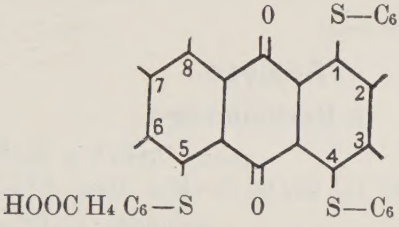
0,1263 g gaben 0,1568 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{35}H_{26}O_2S_3K$ (Mol. Gew. 574,38)
S 16,75% gefunden 17,05% S

1, 4, 5-Anthrachinoyltrithiosalicylsäure.

Diese Verbindung wurde unter gleichen Bedingungen dargestellt wie die vorhinbeschriebene. Angewandt wurden 6,2 g 1, 4, 5-Trichloranthrachinon, 8,2 g Thiosalicylsäure, 10 g Kalilauge (33%ig), 70 ccm Alkohol.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert. Es scheiden sich rote Körner aus, die aus Wasser umkristallisiert, eine ähnliche Struktur zeigen. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterten die Körner bei 239° zusammen und waren bei 248—250° unter Zersetzung geschmolzen. Dieses Trithiosalicylsäurederivat färbt Wolle in roten Tönen an.

Löslich: SO_4H_2 gelbbraun; erwärmt rotbraun
„ + 10% SO_3 grün; erwt. schwarzbraun
„ + 40% SO_3 „ „ „



Analyse.

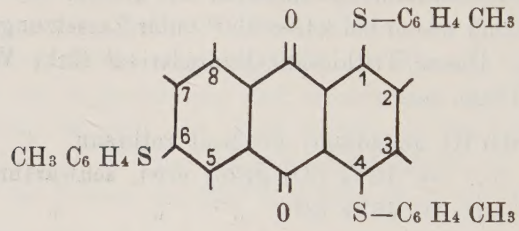
S-Bestimmung:

0,1576 g gaben 0,1688 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{35}H_{20}O_8S_3$ (Mol. Gew. 664,33)
S 14,48% gefunden 14,71% S

1, 4, 6-Trithiokresylanthrachinon.

Dieses Derivat wurde ebenfalls nach dem bereits angegebenen Verfahren dargestellt. Es gelangten zur Anwendung: 3,1 g 1, 4, 6-Trichloranthrachinon, 3,7 g Thiokresol, 5,1 g Kalilauge (33%ig), 70 ccm Alkohol. Aus Eisessig erhält man dicke, rote Blättchen vom F. P. 178°. Dieses Trithioderivat färbt aus seiner gelben Küpe weder Wolle noch Baumwolle.

Löslich: SO_4H_2 blaugrün; erwärmt blau
„ + 10% SO_3 blaugrün; erwärmt schwarz
„ + 40% SO_3 blau „ „ .



Analyse.

S-Bestimmung:

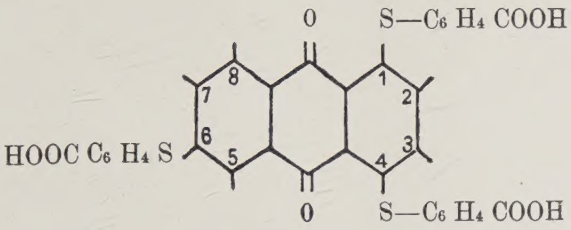
0,1344 g gaben 0,1674 g $BaSO_4$
Berechnet für $C_{35}H_{26}O_2S_3$ (Mol. Gew. 574,38)
S 16,75% gefunden 17,10% S

1, 4, 6-Anthrachinoyltrithiosalicylsäure.

Angewandt wurden 6,2 g 1, 4, 6-Trichloranthrachinon, 8,2 g Thiosalicylsäure, 10 g Kalilauge (33%ig), 70 ccm Alkohol.

Dieses Derivat wurde genau so behandelt wie sein 1, 4, 5-Isomeres. Es ist grobkörnig, braun und aus Wasser umkristallisiert färbt es Wolle braunstichig rot. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterten die Körner bei 221° zusammen; sie schmelzen zwischen 248° und 252°.

Löslich: SO_4H_2 braun; erwärmt rotbraun
„ + 10% SO_3 schwarzbr.; erwt. gelbbr.
„ + 40% SO_3 „ „ „ .



Analyse.

S-Bestimmung:

0,1474 g gaben 0,1595 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{35} H_{20} O_8 S_3$ (Mol. Gew. 664,33)

S 14,48% gefunden 14,86% S.

Meine Pflicht ist es, Herrn Professor Dr. L. Gattermann herzlich zu danken für das Wohlwollen während meiner Studienzeit in Freiburg.

Ebenso der Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, für die mir bereitwilligst in reichlichen Mengen zur Verfügung gestellten Ausgangsmaterialien.

Freiburg i. Br., im Februar 1911.

Ernst Kniepen.